

## 技術ノート

## Pt/Pd 熱電対の Cu 凝固点温度での熱起電力特性

尾出 順\*

EMF stability characteristics of Pt/Pd thermocouples of freezing point of Copper

Jun ODE

## 1. はじめに

1000℃以上の高温領域での標準温度計として、純金属線との組み合わせで構成される白金・パラジウム熱電対（以下、Pt/Pd 熱電対と略す）は未だ規格化はされていないが、既に国際的に規格化されている貴金属熱電対(R,S)と比較し、その熱起電力の安定性および再現性が優れていることが、国外の研究機関からの報告<sup>(1)(2)</sup>でも確認されている。

これらの最近の研究成果を基に、計量法トレーサビリティ制度の中で熱電対の銅および銀の凝固点温度における特定二次標準器として Pt/Pd 熱電対が採用されることになった。

当所では従来から熱電対の依頼試験を実施しており、トレーサブルな温度計測を実現するために日本学術振興会、産業計測第36委員会、高温用実用熱電対調査研究WGが主催した銅の凝固点温度(1,084.62℃)での Pt/Pd 熱電対の回送実験に参加した。ここでは当所における Pt/Pd 熱電対による銅の凝固点温度の特性と、その計測の不確かさを評価した結果について述べる。

## 2. 実験方法

## 2.1 実験試料

実験に使用した試料は、今回の回送実験用に特別に作られた Pt/Pd 熱電対4本のうちの1本で、表1にその仕様を示す。絶縁管は組み立て前に1,200℃で3時間空焼きを行い、熱電対の温接点は酸水素炎で溶接した。

表1. Pt/Pd 熱電対の仕様

材料	種類	外径	長さ
熱電対	Pt/Pd	0.5mm	2,000mm
絶縁管(2穴)	高純度アルナ(99.5%)	4mm	800mm
保護管	石英管	8mm	730mm
基準接点	丸底ガラス管	5mm	200mm

## 2.2 熱処理条件

組み立てられた熱電対を表2の条件で、熱処理を行った。ワイヤアニールは素線状態で直接通電する方法であり、

\*技術評価室

洗浄後アニール装置で実施した。

電気炉内でのアニールはワイヤアニールを終了した熱電対素線を絶縁管に通し、これを汚染防止のために石英管の中に入れ、電気炉内に先端から600mmを挿入して実施した。

表2. 熱処理の条件

順番	熱処理方法	条件
組立前 1	ワイヤアニール	11.5Aで10時間通電加熱
2	ワイヤアニール	3.5Aで1時間通電加熱
組立後 3	電気炉アニール	1,100℃で3時間
4	電気炉アニール	450℃で10時間

## 2.3 銅の凝固点温度実現用電気炉

従来から当所では ITS-90(International Temperature Scale of 1990)に準じた方式で標準 R 熱電対を作成するために、亜鉛、アルミニウム、銀と銅の4つの温度定点を実現している。また、実験用の電気炉の断熱材の保温性能が良いために過冷却の戻りが遅い等の改善点について改良を加えた。

図1に温度定点実現用電気炉内の温度分布状態を示す。

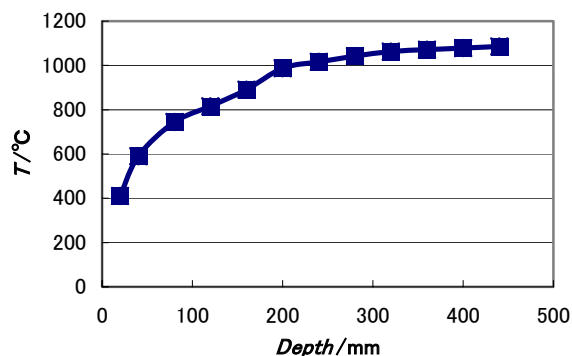


図1. 銅点温度での炉内温度分布

この電気炉は縦型環状型で、その加熱部の深さは450mmである。炉中心部に定点セル挿入口がある。この中に外径

45mm,長さ500mm石英管内に入った銅の凝固点温度実現用の定点セルを入れる。炉の底部から200mm付近までの温度分布状態の均一性が優れていることが凝固点温度でのプラトーを実現する上で重要な要素となる。

図1から、使用した電気炉は底部(450mm)から320mmまでは5℃程度の温度低下であるが、320mmから250mmの範囲で40℃ほど下がる温度分布特性を示した。

### 2.4 銅の凝固点温度の実現

銅の凝固点温度(1084.62℃)の実現は、純度が99.999%以上の銅を温度計挿入口のついた高純度カーボン製のセル内に鑄込んだ後密封し、これを専用の石英管内に入れた装置(オープン形セル)を用いて実施する。

その方法はセルを電気炉内に入れ、銅の凝固点実現用マニュアルの条件に準じて電気炉を加熱していく。

昇温時において、1084℃で融解時のプラトーを観測した後、1090℃まで昇温して、十分に熔融させる。

次に主電源をOFFし、凝固点温度を過ぎて過冷却を始める時に炉温度を1083℃に維持し、プラトーを実現させる。この温度が安定した状態(プラトー)において、Pt/Pd熱電対の熱起電力を測定する。

### 3. 結果

プラトーでのPt/Pd熱電対の熱起電力の測定結果を表2に、図2にその温度ドリフトを示す。回送実験のため時間的な制約もあり、4回の測定データである。

表2. 熱起電力の測定値

回数	熱起電力(mV)	標準偏差(μV)
1	13.2759	0.30
2	13.2762	0.17
3	13.2756	0.11
4	13.2759	0.48
平均	13.2759	0.27

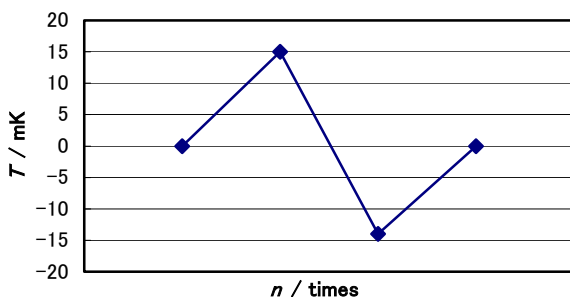


図2. 銅の凝固点での温度ドリフト

測定の平均値は13.2759mV, 標準偏差は0.27μV, 標準不確かさは0.14μVである。3回目の測定で2回目より電圧で0.6μV,温度換算で約30mK低く出た原因は、銅の凝固点実現用のセル自体の不確かさが原因しているものと考えられる。

### 4. 測定の不確かさ

回送実験に使用した、当所での銅の凝固点温度実現のために用いた実験装置,温度計等の不確かさを評価した値を表3に示す。最も大きく影響しているのはDVMの上位機関における校正の不確かさで、今後改善していかなければならない。k=2の場合における拡張不確かさは3.02μVである。

表3. 校正の不確かさの要因

記号 Xi	推定値 (μV)	不確かさ U(Xi)	確率分布	感度係数  Ci	標準不確かさ Ui(y)
Vx	13257.6	0.119	正規	1	0.119
U(Vc)	12999.9	1.5	正規	1	1.5
U(Vi)	0.000	0.00289	一様	1	0.003
δ t <sub>0</sub>	0.000	0.006	矩形	5.302	0.0138
δ Va	0.000	0.12	矩形	1	0.12
δ Cu	1084.62	—	—	—	—
Uc					1.510
U(k=2)					3.02

Vx: 測定により得られた値,U(Vc): DVMの校正の不確かさ,U(Vi):DVMの分解能,δ t<sub>0</sub>: 基準接点温度,δ Va: DVMの付加的誤差,δ Cu: 銅の凝固点温度の不確かさ,Uc: 合成標準不確かさ,U:拡張不確かさ(k=2)

### 5. まとめ

産業技術総合研究所をキーラボとする銅の凝固点温度のPt/Pd熱電対の熱起電力特性の回送実験に参加した。

そして当所での銅の凝固点温度の実現と不確かさを評価し、高温領域へのトレーサブルな温度計測に向けて前進した。この結果を基礎として熱電対の校正技術の高信頼化に努めていく。

### 参考文献

- 1) D.C.Ripple:Highly accurate temperature measurements with pure element thermocouples, CAL LAB, May・June 1998, 37-41.
- 2) G.W.Burns, D.C.Ripple:Techniques for fabricating and annealing Pt/Pd thermocouples for accurate measurement in the range 0℃ to 1,300℃, TEMP MEKO,1996. (原稿受付 平成14年8月1日)